

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147043

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C08G 18/67
C08F290/06
C08G 18/32
C08G 18/62
G03F 7/027
H05K 3/28

(21)Application number : 2001-348344

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.2001

(72)Inventor : KOYANAGI TAKAO
TANAKA RYUTARO

(54) URETHANIZED EPOXY CARBOXYLATE COMPOUND SOLUBLE IN AQUEOUS ALKALI SOLUTION, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION USING THE SAME AND ITS CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition having excellent photoresponse, and providing a cured product having excellent flexibility, adhesion, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, resistance to gold plating or the like.

SOLUTION: This urethanized epoxy carboxylate compound (E) soluble in an aqueous alkali solution is obtained by reacting the following compound (A) with the following compounds (B), (C) and (D): compound (A): an epoxy carboxylate compound obtained by reacting (a) an epoxy compound having two epoxy groups in the molecule with (b) a monocarboxylic acid compound having an ethylenic double bond in the molecule; compound (B): a carboxylic acid compound having two hydroxy groups in the molecule; compound (C): a diisocyanate compound; and compound (D): a rubber compound having two hydroxy groups in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-147043
(P2003-147043A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	2 H 0 2 5
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 2 7
C 0 8 G 18/32		C 0 8 G 18/32	A 4 J 0 3 4
18/62		18/62	5 E 3 1 4
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-348344(P2001-348344)

(22)出願日 平成13年11月14日(2001.11.14)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(72)発明者 田中 竜太郎

埼玉県さいたま市北袋町2-336

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物

(57)【要約】

【課題】光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】下記に示される化合物(A)、化合物

(B)、化合物(C)及び化合物(D)を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

化合物(A):分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B):分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物

化合物(C):ジイソシアネート化合物。

化合物(D): 分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に示される化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び化合物(D)を反応させて得られるアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

化合物(A)：分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B)：分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物

化合物(C)：ジイソシアネート化合物

化合物(D)：分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物

【請求項2】 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)のエポキシ当量が、150～900g/当量である請求項1に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項3】 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物及びビフェノール型エポキシ化合物からなる群から選択された一種又は二種以上である請求項1または請求項2のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項4】 分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸とε-カプロラクトンとの反応生成物及び桂皮酸からなる群から選択された一種又は二種以上である請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項5】 分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(B)が、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸である請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項6】 ジイソシアネート化合物(C)が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシランジイソシアネート、N-アシルジイソシアネー

ト及びリンジイソシアネートからなる群から選択された一種又は二種以上である請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項7】 分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物(D)が、末端水酸基ブタジエンアクリロニトリルゴム又は末端水酸基シリコンゴムである請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項8】 固形分酸価が、50～150mg・KOH/gである請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)、光重合開始剤(F)、架橋剤(G)及び任意成分として硬化剤成分(H)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物

【請求項10】 請求項9に記載の感光性樹脂組成物の硬化物

【請求項11】 請求項10に記載の硬化物の層を有する基材

【請求項12】 請求項11に記載の基材を有する物品

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)及びそれを用いた感光性樹脂組成物ならびにその硬化物に関し、更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜等として有用で、現像性、電気絶縁性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像を形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 プリント配線板は携帯

機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーレジストへの要求も益々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながら基板密着性、高絶縁性、無電解金メッキ性に耐えうる性能等が要求されており、現在市販されているソルダーレジストでは、これらの要求に十分に対応できていない。本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターンが形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の課題を解決するため、アルカリ水溶液に可溶な化合物について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

【0005】（１）下記に示される化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）、化合物（Ｃ）及び化合物（Ｄ）を反応させて得られるアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、

化合物（Ａ）：分子中に２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ）と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物（ｂ）とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物（Ｂ）：分子中に２個の水酸基を有するカルボン酸化合物

化合物（Ｃ）：ジイソシアネート化合物。

化合物（Ｄ）：分子中に２個の水酸基を有するゴム化合物

【0006】（２）分子中に２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ）のエポキシ当量が、１５０～９００ｇ／当量である（１）に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、

（３）分子中に２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ）が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物及びビスフェノール型エポキシ化合物からなる群から選択された一種又は二種以上である

（１）または（２）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、

（４）分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物（ｂ）が、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸とε-カプロラクトンとの反応生成物及び桂皮酸からなる群から選択された一種又は二

種以上である（１）ないし（３）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、（５）分子中に２個の水酸基を有するカルボン酸化合物（Ｂ）が、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸である（１）ないし

（４）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、

（６）ジイソシアネート化合物（Ｃ）が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシリレンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート及びリンジイソシアネートからなる群から選択された一種又は二種以上である（１）ないし（５）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、

（７）分子中に２個の水酸基を有するゴム化合物（Ｄ）が、末端水酸基ブタジエンアクリロニトリルゴム又は末端水酸基シリコーンゴムである（１）ないし（６）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、（８）固形分酸価が、５０～１５０mg・KOH/gである（１）ないし（７）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、（９）（１）ないし（８）のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）、光重合開始剤（Ｆ）、架橋剤（Ｇ）及び任意成分として硬化剤成分（Ｈ）を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、（１０）（９）に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、（１１）（１０）に記載の硬化物の層を有する基材、（１２）（１１）に記載の基材を有する物品に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）は、上記の化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）、化合物（Ｃ）及び化合物（Ｄ）を反応させて得られることを特徴とする。

【0008】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｅ）を製造するために用いる分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ）は、特にエポキシ当量が、１００～９００ｇ／当量のエポキシ化合物（ａ）であることが好ましい。エポキシ当量が１００ｇ／当量未満の場合、得られるウレタン化エポキシカルボキシレート化合物（Ｄ）の分子量が小さくなり、成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる恐れがある。またエポキシ当量が９００ｇ／当量を超える場合、エチレン性不飽和二

重結合を有するモノカルボン酸 (b) の導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

【0009】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ樹脂、シリコンエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0010】これらエポキシ化合物の市販品としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004 (いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304 (いずれも三井化学製)、DER-331、DER-332、DER-324 (いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850 (いずれも大日本インキ製) UVR-6410 (ユニオンカーバイド社製)、YD-8125 (東都化成社製) 等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490 (ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170 (いずれも東都化成社製)、エピクロン830、エピクロン835 (いずれも大日本インキ製) 等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBPA-DGE (丸善石油化学製)、リカレジンHBE-100 (新日本理化製) 等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、DER-513、DER-514、DER-542 (いずれもダウ・ケミカル社製) 等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021 (ダイセル製)、リカレジンDME-100 (新日本理化製)、EX-216 (ナガセ化成製) 等の

脂環式エポキシ樹脂、ED-503 (旭電化製)、リカレジンW-100 (新日本理化製)、EX-212、EX-214、EX-850 (いずれもナガセ化成製) 等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLEP-50、FLEP-60 (いずれも東レチオコール製) 等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000 (ジャパンエポキシレジン製) 等のビスフェノール型エポキシ化合物、KF-105、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C (いずれも信越化学工業製)、FM-5511、FM-5521、FM-5525 (いずれもチッソ製) 等のシリコンエポキシ樹脂が挙げられる。

【0011】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物 (E) を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物 (b) としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば (メタ) アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する (メタ) アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル (メタ) アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられるが、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸が特に好ましい。

【0012】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物 (E) を製造するために用いる分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (B) としては、分子中にアルコール性水酸基及び/またはフェノール性水酸基とカルボキシル基を同時に有する化合物であればすべて用いることができるが、アルカリ水溶液現像性に特に優れたジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸が好ましい。

【0013】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物 (E) を製造するために用いるジイソシアネート化合物 (C) としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであればすべて用いることができるが、柔軟性等に特に優れたフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシランジイソシアネート、N-アシルジイソシアネー

ト、またはリシンジイソシアネートが好ましい。

【0014】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)を製造するために用いる分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物

(D)としては、分子中に2個の水酸基を有し、かつゴムの性質を有する化合物であればすべて用いることができるが、特に末端水酸基ブタジエンアクリロニトリルゴムまたは末端水酸基シリコンゴムが好適である。

【0015】これらのゴム化合物の市販品としては、例えば、リアクティブラバー AT×013(宇部興産製)等の末端水酸基ブタジエンアクリロニトリルゴム、FM-4411、FM-4421、FM-4425(いずれもチッソ製)や、X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003(いずれも信越化学工業製)等の末端水酸基シリコンゴムが挙げられる。

【0016】本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)は、まず前述のエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物(b)との反応(以下第一の反応という)によりアルコール性水酸基を有したエポキシカルボキシレート化合物(A)を得、次いでこれに分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(B)、分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物(D)及びジイソシアネート化合物(C)を反応せしめ(ウレタン化反応、以下第二の反応という)て得ることができる

【0017】第一の反応は、無溶剤もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、γ-ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には後述する架橋剤(C)等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0018】この反応における原料の仕込み割合としては、分子中に分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物(b)としては、エポキシ化合物(a)1当量に対し、80~120当量%であること

が好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を引き起こす恐れや、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)の熱安定性が低くなる恐れがあるので好ましくない。

【0019】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して0.1~10重量%である。その際の反応温度は60~150℃であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0020】第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に前述の分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(B)を加え分散液、または溶液とした後、さらに前述のジイソシアネート化合物(C)を徐々に加え反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して0.01~10重量%である。この際の反応温度としては40~120℃であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。この第二の反応において使用しうる触媒の具体例としては、例えば、ジブチルチンジ(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の有機スズ化合物や、トリエチルアミン、テトラメチルプタンジアミン、1,4-ジアザ[2,2,2]ビシクロオクタン、N-エチルモルホリン等の有機アミノ化合物が挙げられる。

【0021】各成分の仕込み量において、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(B)としては、本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)の固形分酸価が50~150mg・KOH/gとなるような計算値量を添加し、ジイソシアネート化合物(C)としては、(化合物(A)のモル数+化合物(B)のモル数+化合物(D)のモル数)/(化合物(C)のモル数)が1~5の範囲になるように仕込むことが好ましい。この値が、1未満の場合、本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)の末端にイソシアネート基が残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)の分子量が低くなり、タック性の問題や低感度という問題が生じる恐れがある。また、固形分酸価が50mg・KOH/g未満の場合、アルカリ

水溶液に対する溶解性が不十分であり、パターンニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターンニングができなくなる恐れがある。また、固形分酸価が150mg・KOH/gを超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

【0022】本発明の感光性樹脂組成物は、前述のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)、光重合開始剤(F)及び架橋剤(G)を含有し、更に任意成分として硬化剤成分(H)を含有し

うる。

【0023】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる前述のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物(E)の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15～70重量%、好ましくは、20～60重量%である。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(F)の具体例としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-2-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシライド等のホスフィンオキシライド類等が挙げられる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1～30重量%、好ましくは、2～25重量%である。

【0025】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤(F)に対して、100重量%以下の添加が好ましい。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤(G)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセニポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620、等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2～40重量%、好ましくは、5～30重量%である。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物に使用する任意成分としての硬化剤成分(H)の具体例としては、例えば、エポキシ化合物、オキサジン化合物等が挙げられる。硬化剤成分(H)は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得ようとする場合に特に好ましく用いられる。

【0028】硬化剤成分(H)に用いるエポキシ化合物の具体例としては例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ト

リスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0029】上記のうち、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770（大日本インキ化学工業（株）製）、D. E. N438（ダウ・ケミカル社製）、エピコート154（油化シェルエポキシ（株）製）、RE-306（日本化薬（株）製）等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695（大日本インキ化学工業（株）製）、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S（日本化薬（株）製）、UVR-6650（ユニオンカーバイド社製）、ESCN-195（住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0030】又、トリシヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばEPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H（日本化薬（株）製）、TACTIX-742（ダウ・ケミカル社製）、エピコートE1032H60（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンEXA-7200（大日本インキ化学工業（株）製）、TACTIX-556（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

【0031】さらに、ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001（油化シェルエポキシ製）、UVR-6410（ユニオンカーバイド社製）、D. E. R-331（ダウ・ケミカル社製）、YD-8125（東都化成社製）等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490（ユニオンカーバイド社製）、YDF-8170（東都化成社製）等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0032】次に、ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000P、NC-3000S（日本化薬（株）製）等のビフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000（油化シェルエポキシ（株）製）のビシレンフェノール型エポキシ樹脂、YL-6121（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880（大日本インキ化学工業（株）製）、エピコートE157S75（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

【0033】最後に、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000（日本化薬社製）、EXA-4750（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばEH

PE-3150（ダイセル化学工業（株）製）等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTEPIC, TEPIC-L, TEPIC-H, TEPIC-S（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0034】硬化剤成分（H）として用いるオキサジン化合物の具体例としては例えば、B-m型ベンゾオキサジン、P-a型ベンゾオキサジン、B-a型ベンゾオキサジン（いずれも四国化成工業（株）製）が挙げられる。

10 【0035】硬化剤成分（H）の添加割合としては、本発明のアルカリ水溶液可溶性エポキシカルボキシレート化合物の固形分酸価と使用量から計算された当量の200%以下の量が好ましい。この量が200%を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が低下する恐れがあり好ましくない。

20 【0036】本発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノ、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

30 【0037】なお、前述の硬化剤成分（H）は、予め前記の樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記、（A）成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記（D）成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物は、支持体として例えば重合体フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム）上に塗布した感光性フィルムとして用いることもできる。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物（液状又はフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、印刷インキ、卦止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0040】本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射により硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の

層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5～160 μm程度で、1～60 μm程度が好ましい。本発明の硬化物が設けられる基材としては、例えば、ガラス、紙エポキシプリント基板、ガラスフェノールプリント基板、ガラスエポキシプリント基板、ポリイミドプリント基板等の銅張積層板等が挙げられる。また、本発明の硬化物が設けられている基材を使用した物品としては、テレビ、ラジオ等の家電製品、コンピューター等のOA製品、携帯電話、モバイルコンピューター等のIT製品等が挙げられる。

【0041】本発明の硬化成分を設けたプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60～110℃、好ましくは60～100℃の湿度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を通常10～2000 mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0042】上記、現像に使用される、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。アルカリ水溶液は、そのpHが通常8から14、好ましくは、9から13になるように調製される。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0044】実施例1

攪拌装置、還流管をつけた2 Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）として、ジャパンエポキシレジン製 エピコート828（2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ

当量：182.2 g/当量）を364.4 g、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物（b）としてアクリル酸（分子量：72.06）を144.1 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノンを0.24 g、及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン（1.45 g 仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5 mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物（A）（理論分子量：508.5）を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを646.1 g、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（B）として、2,2-ビス(ジメチロール)-プロピオン酸（分子量：134.16）を261.0 g、分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物（D）として、AT×013（宇部興産製、末端水酸基ブタジエンアクリロニトリルゴム、水酸基当量から計算した理論分子量：4291.4）を60.0 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノンを0.92 g加え、60℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物（C）としてのビス（4-イソシアナトフェニル）メタン（分子量：250.26）370.4 gを反応温度が65℃を越えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に昇温させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物 65重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をE-1とする）。固形分酸価を測定したところ、91 mg・KOH/gであった。

【0045】実施例2

攪拌装置、還流管をつけた2 Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）として、ジャパンエポキシレジン製 エピコート828（2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量：182.2 g/当量）を364.4 g、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物（b）としてアクリル酸（分子量：72.06）を144.1 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノンを0.24 g、及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン（1.45 g 仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5 mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物（A）（理論分子量：508.5）を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてメチルエチルケトン（632.2 g、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（B）として、2,2-ビス(ジメチロール)-プロピオン酸（分子量：134.16）を255.4 g、分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物（D）として、AT×013（宇部興産製、末端水酸基ブタジエンアクリロニトリルゴム、水酸基当量から計算した理論分子量：4291.4）を58.7 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキ

ノン 0.90 g を加え、 60°C に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(C)としてのビス(4-イソシアナトフェニル)メタン(分子量: 250.26)

243.4 g 及びイソホロンジイソシアネート(分子量: 222.29) 108.1 g を反応温度が 65°C を越えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を 80°C に昇温させ、赤外吸収スペクトル測定法により、 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物 65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-2とする)。固形分酸価を測定したところ、 $91\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ であった。

【0046】実施例3

攪拌装置、還流管をつけた3 Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、ジャパンエポキシレジン製 エピコート828

(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量: 182.2 g/当量)を 364.4 g 、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量: 72.06)を

144.1 g 、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン 0.24 g 、及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン 1.45 g 仕込み、 98°C の温度で反応液の酸価が $0.5\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量: 508.5)を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを 709.9 g 、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(B)として、2, 2-ビス(ジメチロール)プロピオン酸(分子量: 134.16)を

286.8 g 、分子中に2個の水酸基を有するゴム化合物(D)として、FM-4411(チッソ製、末端水酸基シリコンゴム、水酸基当量から計算した理論分子量: 1206)を 131.8 g 、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン 1.01 g を加え、 60°C に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(C)としてのビス(4-イソシアナトフェニル)メタン(分子量: 250.26) 270.9 g 及びイソホロンジイソシアネート(分子量: 222.29) 120.3 g を反応温度が 65°C を越えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を 80°C に昇温させ、赤外吸収スペクトル測定法により、 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物 65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-3とする)。固形分酸価を測定したところ、 $91\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ であった。

【0047】比較用樹脂の合成

攪拌装置、還流管をつけた1 Lフラスコ中に、日本化薬製 EOCN-104S(多官能 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量: 220 g/当量)を

220 g 、アクリル酸を 72.1 g 、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを 125.2 g 、熱重合禁止剤として、2-メチルヒドロキノン 0.21 g 及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン 1.25 g を加え、 98°C の温度で24時間反応させた。次いで、この反応液に、リカシッドTH(新日本理化製 テトラヒドロ無水フタル酸)を 105.7 g 、カルビトールアセテートを 45.3 g 及び2-メチルヒドロキノン 0.28 g を加え、 95°C の温度で4時間反応させ、固形分濃度70%、固形分酸価 $98\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ の比較樹脂を得た。

【0048】実施例4~6、比較例1

前記実施例1~3で得られた(E-1)、(E-2)、(E-3)及び比較樹脂を表1に示す配合割合で混合、必要に応じて3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により、乾燥膜厚が $15\sim25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるようにプリント基板に塗布し塗膜を 80°C の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置(株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用い回路パターンの描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を 150°C の熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、後述のとおり、光感度、表面光沢、基板そり、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性の試験を行なった。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0049】(現像性) 下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、良好な現像ができる。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0050】(解像性) 乾燥後の塗膜に、 $50\text{ }\mu\text{m}$ のネガパターンを密着させ積算光量 200 mJ/cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

○・・・パターンエッジが直線で、解像されている。

×・・・剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

【0051】(光感度) 乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(コダック社製)を密着させ積算光量 500 mJ/cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

【0052】(表面光沢) 乾燥後の塗膜に、 500 mJ/cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナ

17

リウム水溶液で60秒間、 2.0 kg/cm^2 のスプレ一圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○・・・曇りが全く見られない

×・・・若干の曇りが見られる

【0053】(基板そり)下記の基準を使用した。

○・・・基板にそりが見られない

△・・・ごくわずか基板がそっている

×・・・基板のそりが見られる

【0054】(屈曲性)硬化膜を 180°C に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○・・・膜面に割れが見られない

×・・・膜面が割れる

【0055】(密着性)JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100個作りセロテープ(R)によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・剥れの無いもの

×・・・剥離するもの

【0056】(鉛筆硬度)JIS K5400に準じて20評価を行った。

【0057】(耐溶剤性)試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0058】(耐酸性)試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0059】(耐熱性)試験片にロジン系ブラックスを塗布し 260°C の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

*

表1

	実施例		比較例
	4	5	6
樹脂溶液			1
D-1	43.14		
D-2		43.14	
D-3			43.14
			43.14

18

* ×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0060】(耐金メッキ性)試験基板を、 30°C の酸性脱脂液(日本マクダーミット製、Metex L-5Bの20容量%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4重量%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10容量%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この基板を 30°C の触媒液(メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10容量%水溶液)に7分間浸漬し、水洗し、 85°C のニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20容量%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10容量%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を 95°C の金メッキ液(メルテックス製、オウロレクトロレスUP15容量%とシアン化金カリウム3容量%の水溶液、pH6)に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に 60°C の温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○：全く異常が無いもの。

×：若干剥がれが観られたもの。

【0061】(耐PCT性)試験基板を 121°C 、2気圧の水中で96時間放置後、外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0062】(耐熱衝撃性)試験片を、 $-55^\circ\text{C}/30$ 分、 $125^\circ\text{C}/30$ 分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

【0063】(フレキシブル性)試験基板を 180 度に完全に折り曲げたあと、顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

【0064】

19	20			
架橋剤 (G)				
DPCA-60 *1	7.05		7.05	
DPHA *2		7.05		7.05
光重合開始剤 (F)				
イルガキュア-907 *3	7.05	7.05	7.05	7.05
DET-X-S *4	0.70	0.70	0.70	0.70
硬化剤成分 (H)				
YX-4000 *5	12.08	12.08	12.08	12.08
熱硬化触媒				
メラミン	1.01	1.01	1.01	1.01
フィラー				
硫酸バリウム	15.00	15.00	15.00	15.00
フタロシアニンブルー	0.50	0.50	0.50	0.50
添加剤				
BYK-354 *6	0.70	0.70	0.70	0.70
KS-66 *7	0.70	0.70	0.70	0.70
溶剤				
CA (カルピトールアセテート)	12.06	12.06	12.06	12.06

【0065】 (注) *1 日本化薬製：ε-カプロラク トン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
 *2 日本化薬製：トリメチロールプロパントリアクリレート
 *3 Vantico製：2-メチルー(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノー-1-プロパン *
 *4 日本化薬製：2, 4-ジエチルチオキサントン
 *5 JER製：2官能ビフェニル骨格エポキシ樹脂
 *6 ビックケミー製：レベリング剤
 *7 信越化学製：消泡剤
 【0066】

表2

	実施例		比較例	
	4	5	6	1
評価項目				
現像性	○	○	○	○
解像性	○	○	○	○
光感度	9	9	10	9
表面光沢	○	○	○	○
基板そり	○	△	○	×
屈曲性	○	○	○	×
密着性	○	○	○	○
鉛筆硬度	6H	6H	6H	7H
耐溶剤性	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○
耐金メッキ性	○	○	○	○
耐PCT性	○	○	○	○
耐熱衝撃性	○	○	○	×
フレキシブル性	○	○	○	×

【0067】 表2の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は高感度であり、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板にそりの無いプリント基板用感光性樹脂組成物であることが明らかである。

【0068】

【発明の効果】 本発明のアルカリ水溶液可溶性ウレタン化エポキシカルボキシレート化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐

溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足 * 成物に適している。
 するものであり、特に、プリント配線板用感光性樹脂組 *

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	タームコード (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 3	G 0 3 F 7/027	5 1 3
	5 1 5		5 1 5
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D

F ターム(参考) 2H025 AA07 AA10 AA13 AA14 AB15
 AC01 AD01 BC32 BC42 BC66
 BC74 CA01 CC20 FA03 FA17
 FA29
 4J027 AC03 AG07 AG23 AG24 BA08
 BA26 BA28 CA08 CB10 CD10
 4J034 BA08 CA04 CA22 DK02 DK09
 DM01 GA06 GA33 HA01 HA07
 HA18 HB16 HC09 HC12 HC17
 HC22 HC46 HC52 HC64 HC67
 HC71 HC73 LA13 LA33 QB11
 RA07
 5E314 AA25 AA27 AA32 CC07 DD07
 GG08 GG11 GG14